

Mixtures of optical brighteners for brightening polyvinyl chloride

Veröffentlichungsnummer DE3313332

Veröffentlichungsdatum: 1984-10-18

Erfinder MARTINI THOMAS DR (DE); PROBST HEINZ (DE)

Anmelder: HOECHST AG (DE)

Klassifikation:

- **Internationale:** C08K5/16; C08K5/34; C08K5/06; C08L27/06;
D06L3/12

- **Europäische:** C08K5/00P4; C08K5/41; D06L3/12M

Anmeldenummer: DE19833313332 19830413

Prioritätsnummer(n): DE19833313332 19830413

Zusammenfassung von DE3313332

Mixtures of 1-[4-sulphonylphenyl]-3-phenylpyrazoline derivatives and either a compound of the formula or a mixture of positionally isomeric biscyanostyrene-benzene compounds, are highly suitable for brightening polyvinyl chloride in bulk.

Daten sind von der **esp@cenet** Datenbank verfügbar - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3313332 A1

(51) Int. Cl. 3:
C08K 5/16
C 08 K 5/34
C 08 K 5/06
C 08 L 27/06
D 06 L 3/12

(21) Aktenzeichen: P 33 13 332.8
(22) Anmeldetag: 13. 4. 83
(43) Offenlegungstag: 18. 10. 84

(71) Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

(72) Erfinder:
Martini, Thomas, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Probst,
Heinz, 6231 Sulzbach, DE

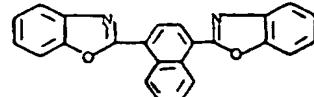
DE 3313332 A1

Bibliothek
Bur. Ind. Eigendom

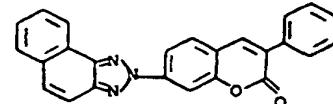
11 DEC. 1984

(54) Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid

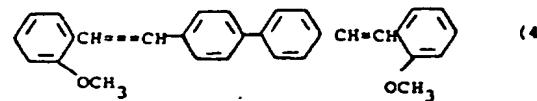
Ra Mischungen von 1-[4-Sulfonylphenyl]-3-phenyl-pyrazolin-Derivaten und entweder einer Verbindung der Formeln



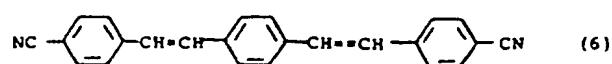
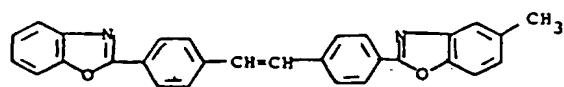
(2)



(3)



(4)



(6)

DE 3313332 A1

oder einem Gemisch von stellungsisomeren Bis-cyano-styryl-benzol-Verbindungen.

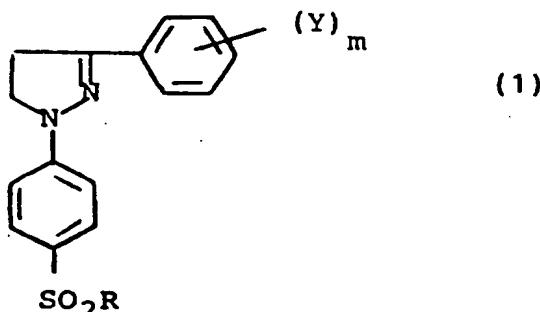
Diese Mischungen eignen sich ausgezeichnet zum Aufheilen von Polyvinylchlorid in der Masse.

Patentansprüche:

HOE 83/F 057

1. Mischungen von optischen Aufhellern bestehend aus
1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung der Formel 1

5.



10

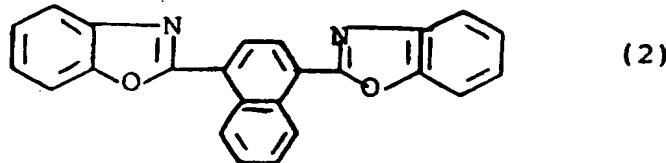
15

worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Amino-alkyl, C₁-C₆-Alkylamino-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Dialkyl-amino-C₁-C₆-alkyl, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino, Y C₁-C₆-Alkyl, Chlor, Brom oder Wasserstoff und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

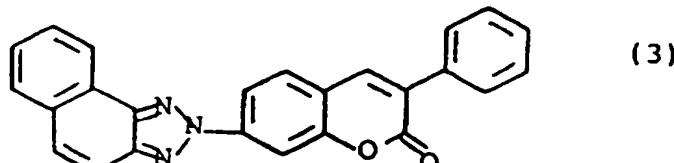
20

und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln 2 bis 8

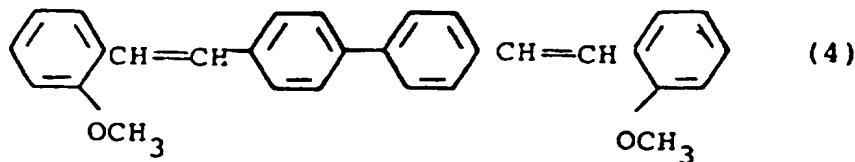
25



30

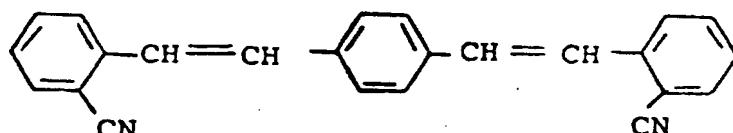
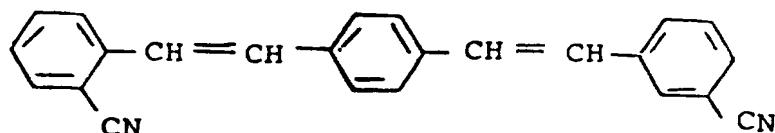
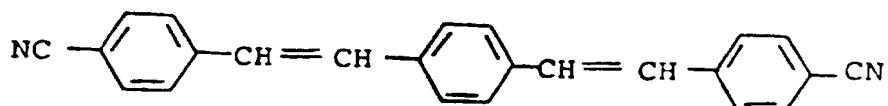
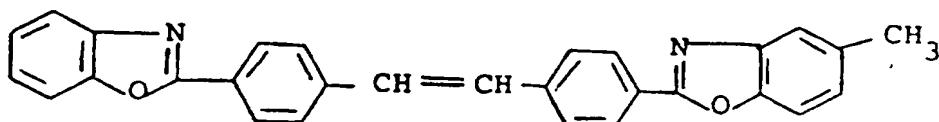


35



- XI -

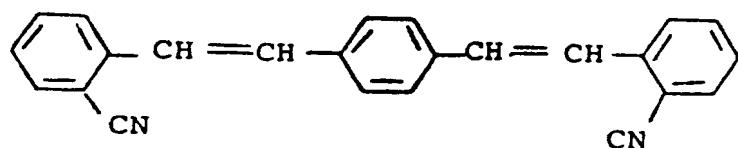
3



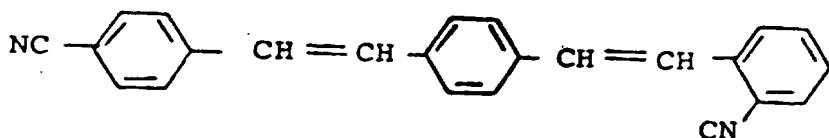
**oder jeweils 99 bis 1 Gew.% eines Gemischs bestehend aus
15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel**



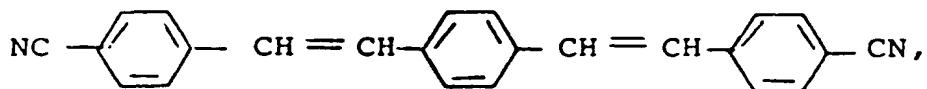
15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel



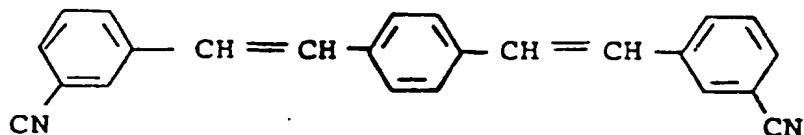
und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



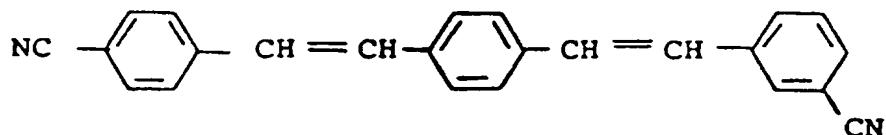
eines Gemischs bestehend aus
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



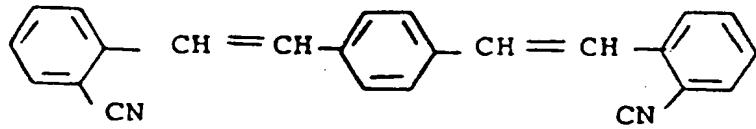
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



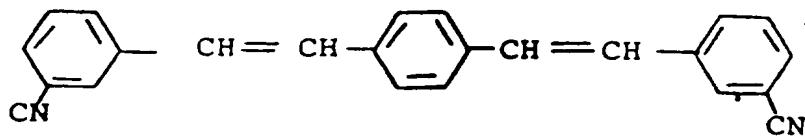
und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



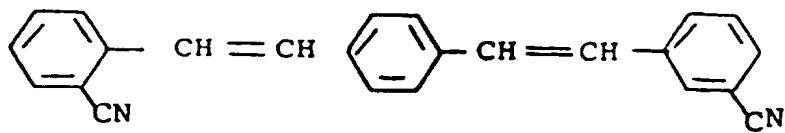
oder eines Gemischs bestehend aus
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

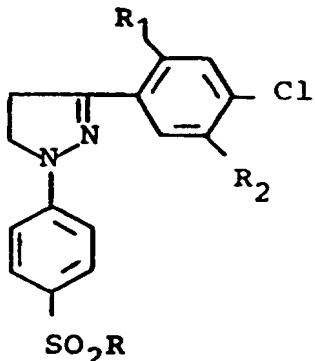


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



2. Mischungen nach Anspruch 1 enthaltend eine Verbindung der Formel

5



10 worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,
R₁ Wasserstoff oder Chlor und R₂ Wasserstoff oder
C₁-C₃-Alkyl bedeutet.

15 3. Mischungen nach Anspruch 1 bestehend aus 1 bis 30
Gew.-% einer Verbindung der Formel 1 und 99 bis 70
Gew.-% einer Verbindung der Formeln 2 bis 7.

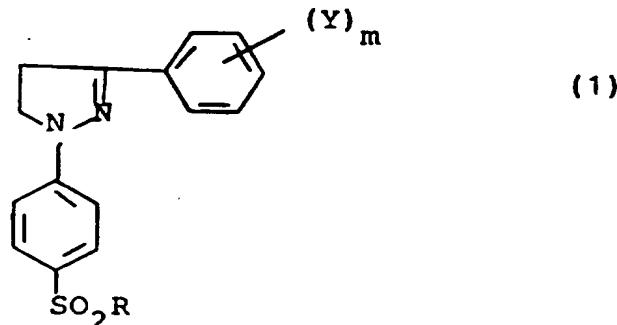
4. Verwendung der Mischungen nach Anspruch 1 zum Aufhellen
von Polyvinylchlorid in der Masse.

Mischungen von optischen Aufhellern zum Aufhellen von
Polyvinylchlorid

Aus den deutschen Patentschriften 1 237 124 und 2 011 552 ist bereits die Verwendung von 1,3-Diphenylpyrazolderivaten zum Aufhellen von Fasern aus Polyamid und Polyacrylnitril bekannt. Es wurde nun gefunden, daß sich die optischen

5 Aufheller dieses Typs in Mischung mit anderen optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse eignen, wobei deutliche Synergismen zu beobachten sind.

Gegenstand der Erfindung sind Mischungen von optischen
10 Aufhellern bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung
der Formel 1



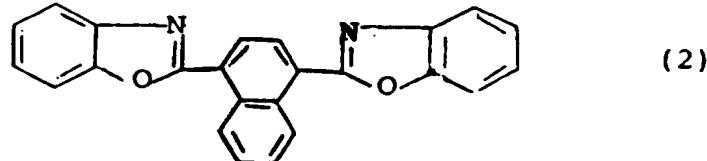
20

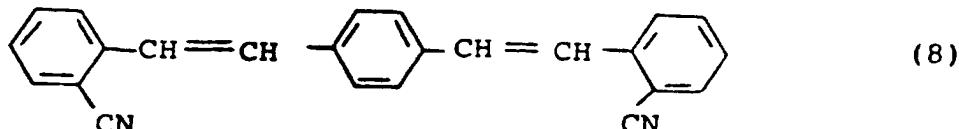
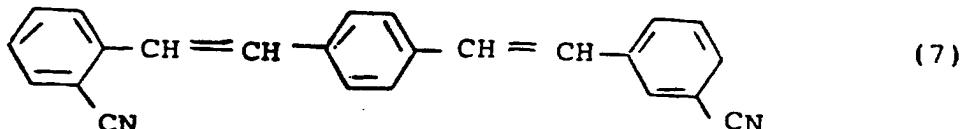
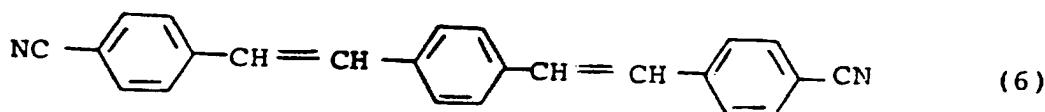
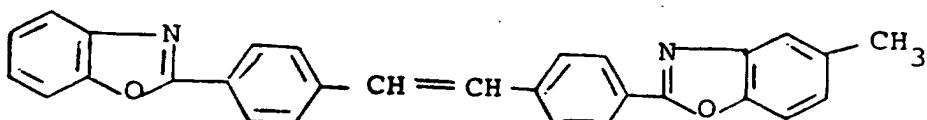
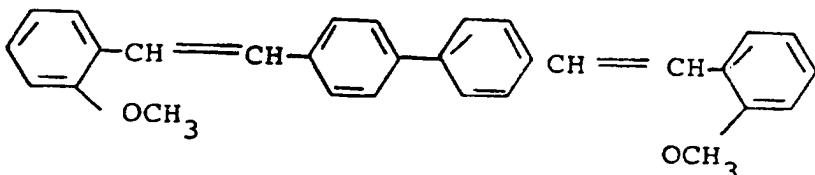
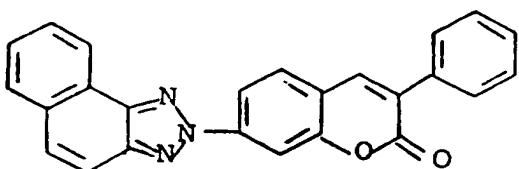
worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Aminoalkyl, C₁-C₆-Alkylamino-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Dialkylamino-C₁-C₆-alkyl, Amino, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino,

25 Y C₁-C₆-Alkyl, Chlor, Brom oder Wasserstoff und m eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeuten,

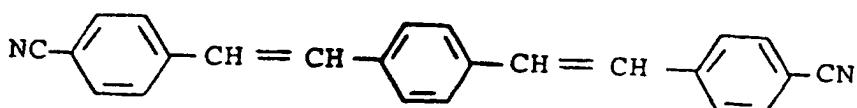
und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln
2 bis 8

30

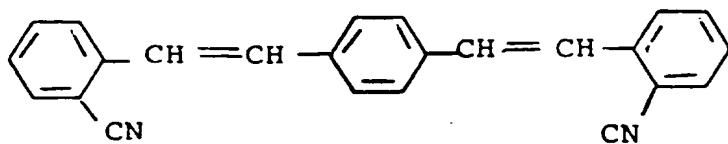




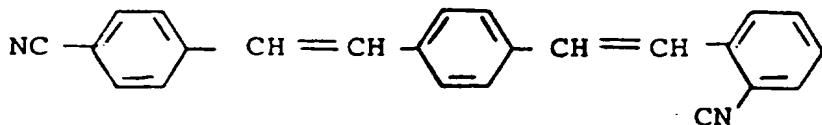
oder jeweils 99 bis 1 Gew.% eines Gemisches bestehend aus
15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew. % einer Verbindung der Formel



und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel

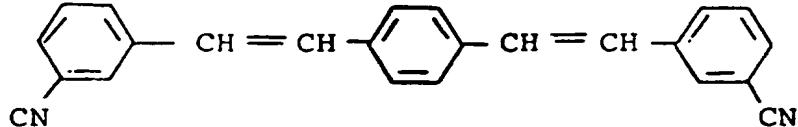


eines Gemischs bestehend aus

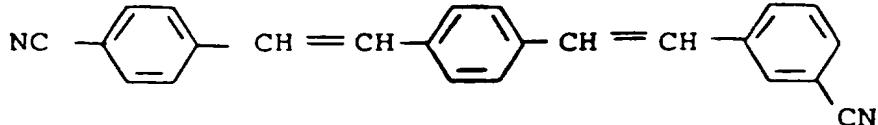
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

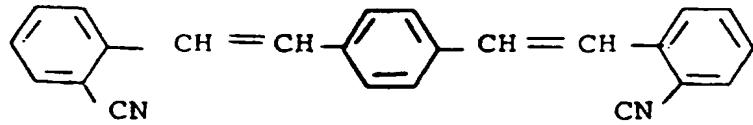


und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



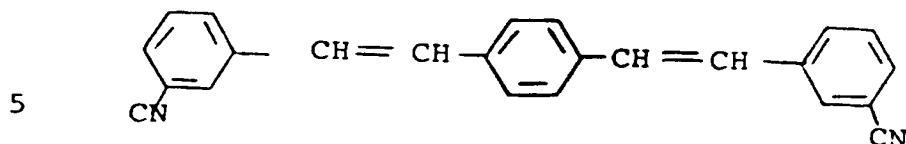
oder eines Gemischs bestehend aus

15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel

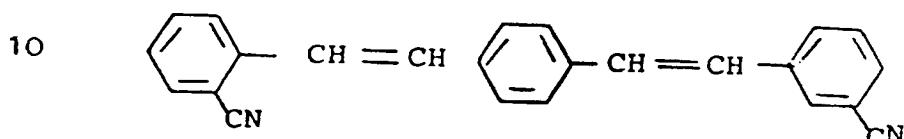


- A - 9

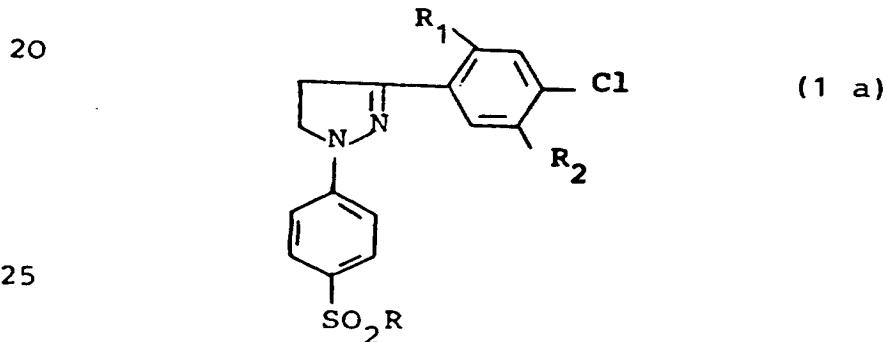
15 bis 28 Gew.% einer Verbindung der Formel



und 44 bis 70 Gew.% einer Verbindung der Formel



Von den Verbindungen der Formel 1 sind diejenigen bevorzugt,
 15 bei denen R Hydroxyethyl, Amino, Aminoethyl oder Dimethyl-
 aminoethyl bedeutet sowie diejenigen Verbindungen der
 folgenden Formel 1 a



worin R_1 Wasserstoff oder Chlor und R_2 Wasserstoff oder
 C₁-C₃-Alkyl bedeutet. Vorzugsweise enthalten die Mischungen
 30 1 bis 30 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 1 und ent-
 sprechend 99 bis 70 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 2
 bis 8 bzw. der beschriebenen Mischungen von stellungs-
 isomeren Bis-cyano-styryl-benzol-Verbindungen. Im einzelnen
 richtet sich das Mischungsverhältnis nach der gewünschten
 35 Nuance. So erhält man mit zunehmendem Anteil eines Auf-
 hellers der Formel 1 eine mehr rote Nuance, während mit
 zunehmendem Anteil der anderen Aufheller die Nuance mehr

in den blaustichigen Bereich verschoben wird. Bei den Mischungen im Anschluß an die Formel 8 handelt es sich um statistische Gemische von drei verschiedenen stellungsisoneren Verbindungen, wie sie bei der Synthese anfallen können.

5 Diese Synthese ist beispielsweise in der Europäischen Patentschrift 23 028 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich sehr gut zum optischen Aufhellen von Polyvinylchlorid.

10

Sie können zusammen mit weiteren Kunststoffadditiven eingesetzt werden, wie z.B. Pigmenten in Form von Kreide, Titan-dioxid, Zinksulfid u.a., Lichtschutzmitteln, Gleitmitteln, Haftmitteln, Antioxidantien oder Weichmachern. Die Menge

15 der eingesetzten Hilfsmittel ist für die Aufheller unkritisch und richtet sich nach den Anforderungen der Kunststoffverarbeitung. So hat es sich beispielsweise gezeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Mischungen hervorragende Lichtechnheiten erzielt werden ohne wesentliche
20 Beeinflussung der Aufhellungseffekte, wenn in Gegenwart von Lichtschutzmitteln des Typs der sterisch gehinderten Amine gearbeitet wird. Hier können die Lichtechnheitswerte bei PVC bis zu zwei Noten verbessert werden. Die Aufhellungseffekte der erfindungsgemäßen Mischungen können
25 noch gesteigert werden, wenn in Gegenwart geringer Mengen von Nuancierfarbstoffen gearbeitet wird.

Vorteilhafterweise arbeitet man die erfindungsgemäße Aufhellermischung in die eines der zugesetzten Hilfsmittel
30 ein, z.B. in Kreide, um die Dosierung zu erleichtern. Auch die Herstellung von Masterbatches, d.h. Aufhellerkonzentraten in PVC mit einem Gehalt bis zu 2% an Aufheller, ist möglich.

35 Die Mengen an der beschriebenen Aufhellermischung in PVC richten sich nach dem gewünschten Weißgrad und dem Kunststofftyp. Transparentes PVC kann schon mit 1 - 20 ppm

der Mischung deutlich aufgehellt werden, während bei pigmentierten Kunststoffen bis zu 500 ppm eingearbeitet werden können. Hier muß jedoch dem Sättigungsgrad des einzelnen Aufhellers Rechnung getragen werden. Die Auf-

5 heller der Formel 1 selbst haben ein ausgezeichnetes Aufbauvermögen, wobei selbst noch Mengen von 500 ppm und mehr keinerlei Sättigungseffekt aufweisen. Die Sättigungsgrenze wird hier durch die Mischungskomponenten der Formeln 2 - 8 vorgegeben.

10

Beispiel 1

72,5 Teile Polyvinylchlorid-Pulver

23,8 Teile Di-2-ethylhexyl-phthalat

15 2,0 Teile Titandioxid

1,5 Teile Barium-Cadmium-Stabilisator

0,2 Teile Gleitmittel auf Montanwachsbasis und insgesamt

0,001 Teile Aufheller wie in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt, wurden mit einem Rollbock homogenisiert.

20

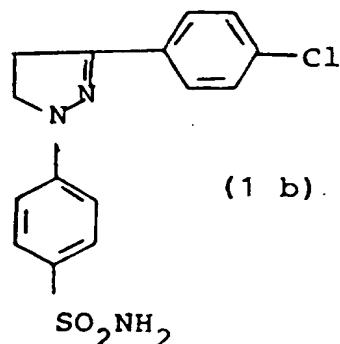
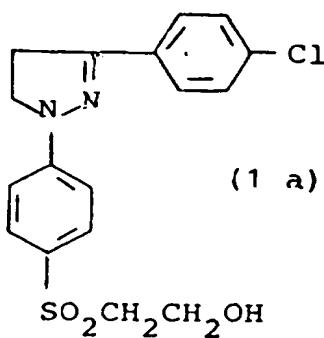
Das Gemisch wurde dann auf einem Walzenstuhl zwischen polierten, geheizten Stahlwalzen durch Friktion plastifiziert. Zeit: 10 Minuten, Temperatur: 160°C.

25 Anschließend walzte man zu einer etwa 0,5 mm dicken Folie aus, die man abzieht und deren Weißgrad man an mehreren Stellen mißt und mittelt. Die so ermittelten Weißgrade (nach Ciba-Geigy) sowie die entsprechenden Nuancen sind für verschiedene Mischungsverhältnisse in den folgenden

30 Tabellen zusammengefaßt.

Als Verbindungen unter der Formel 1 wurden die Aufheller mit der folgenden Konstitution eingesetzt:

x-12



- 9 - 13

Aufheller	Gew.-Teile	Aufheller	Gew.-Teile	Weiβgrad c.g.	Nuance
1 a	10	-	-	148	- 0.2 B
1 a	9	2	1	152	0.2 B
1 a	7	2	3	156	0.4 B
1 a	5	2	5	159	0.7 G
1 a	3	2	7	161	0.8 G
1 a	1	2	9	162	1.0 G
-	-	2	10	162	1.1 G
1 a	10	-	-	148	- 0.2 B
1 a	9	3	1	153	0.0 B
1 a	7	3	3	155	0.3 B
1 a	5	3	5	160	0.7 G
1 a	3	3	7	162	0.7 G
1 a	1	3	9	163	1.0 G
-	-	3	10	162	1.2 G
1 a	10	-	-	149	- 0.2 B
1 a	9	4	1	157	0.0 B
1 a	7	4	3	163	0.1 B
1 a	5	4	5	169	0.2 B
1 a	3	4	7	173	0.4 B
1 a	1	4	9	178	0.4 B
-	-	4	10	17	0.5 G
1 a	10	-	-	148	- 0.2 B
1 a	9	5	1	155	0.1 B
1 a	7	5	3	163	0.3 B
1 a	5	5	5	170	0.4 B
1 a	3	5	7	176	0.7 G
1 a	1	5	9	180	0.9 G
-	-	5	10	178	1.0 G

-9- 14

Aufheller	Gew.-Teile	Aufheller	Gew.-Teile	Weißgrad c.g.	Nuance
1 a	10	-	-	150	- 0.2 B
1 a	9	7	1	159	- 0.1 B
1 a	7	7	3	167	- 0.1 B
1 a	5	7	5	175	0.1 B
1 a	3	7	7	180	0.2 B
1 a	1	7	9	183	0.4 B
-	-	7	10	185	0.4 B
1 a	10	-	-	152	- 0.2 B
1 a	9	6	1	160	- 0.0 B
1 a	7	6	3	169	+ 0.3 G
1 a	5	6	5	172	0.5 G
1 a	3	6	7	178	0.7 G
1 a	1	6	9	181	0.9 G
-	-	6	10	182	0.9 G
1 b	10	-	-	154	0.1 B
1 b	9	3	1	159	0.5 G
1 b	7	3	3	162	0.6 G
1 b	5	3	5	166	0.8 G
1 b	3	3	7	168	1.0 G
1 b	1	3	9	170	1.0 G
-	-	3	10	168	1.2 G

THIS PAGE BLANK (USPTO)